

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search  
Report of EP04 00 0050 7  
Your Ref.: 664080

PUBLICATION NUMBER : 02073871  
PUBLICATION DATE : 13-03-90

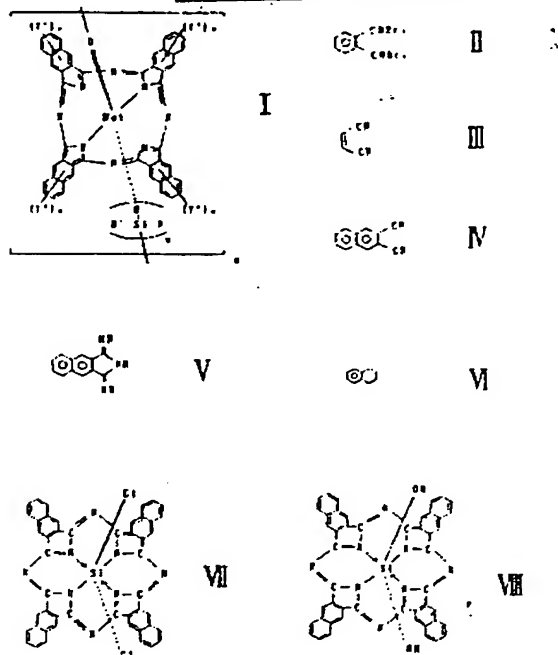
APPLICATION DATE : 08-09-88  
APPLICATION NUMBER : 63223557

APPLICANT : YAMAMOTO CHEM INC;

INVENTOR : NISHIZAWA ISAO;

INT.CL. : C09B 69/10 B41M 5/26 G11B 7/24

TITLE : NAPHTHALOCYANINE POLYMER AND  
OPTICAL RECORDING MEDIUM  
USING THE SAME



ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the subject polymer, having a specific structure, good compatibility with resins or solvents and capable of providing excellent optical recording media due to small wavelength dependence of reflectance when formed into a thin film.

CONSTITUTION: The objective polymer expressed by formula I [Met is Si(IV), Sn(IV), etc.; Y<sup>1</sup> to Y<sup>4</sup> are alkyl, amino, etc.; R and R<sup>1</sup> are alkyl or aryl; P, Q, R and S are 0-6; n and m are 1-30]. The above-mentioned polymer is obtained by reacting, e.g., a compound expressed by formula II with a compound expressed by formula III and reacting the resultant compound expressed by formula IV in the presence of NH<sub>3</sub>.NaOMe in methanol, further reacting the obtained compound expressed by formula V in the presence of SiCl<sub>4</sub> and a compound expressed by formula VI, then reacting the resultant dichloro derivative expressed by formula VII with NH<sub>4</sub>OH and reacting the formed diol derivative expressed by formula VIII with a compound expressed by the formula RR'SiCl<sub>2</sub>.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-73871

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬公開 平成2年(1990)3月13日

C 09 B 69/10  
B 41 M 5/26  
G 11 B 7/24

B 7433-4H

A 8120-5D  
7265-2H

B 41 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全8頁)

⑭発明の名称 ナフトロシアニンポリマー及びそれを用いた光記録媒体

⑮特 願 昭63-223557

⑯出 願 昭63(1988)9月8日

⑰発明者 伊藤 尚 登 神奈川県横浜市栄区飯島町2882  
⑰発明者 榎 本 堅 神奈川県逗子市久木4-10-8  
⑰発明者 小口 貴 久 神奈川県横浜市戸塚区平戸3-42-7  
⑰発明者 西 沢 功 神奈川県横浜市栄区上郷町460-23-4-302  
⑰出願人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
⑰出願人 山本化成株式会社 大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地  
⑰代理人 弁理士 若林 忠

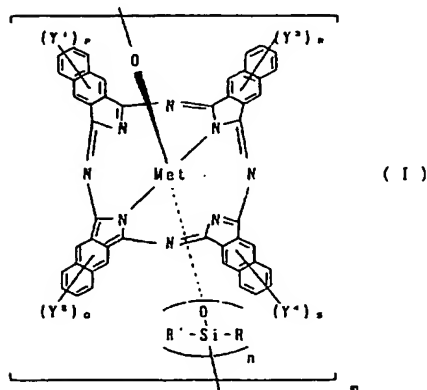
明 細 書

1. 発明の名称

ナフトロシアニンポリマー及びそれを用いた  
光記録媒体

2. 特許請求の範囲

1. 式(1)



〔式(1)中、Metは、Si(IV)、Sn(IV)、Ge(IV)、Ti(IV)を表わし、Y<sup>1</sup>、Y<sup>2</sup>、Y<sup>3</sup>、Y<sup>4</sup>は各々独立にアルキル基、アリール基、アラルキ

ル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基または複素環基(各基は置換基を有していてもよい)を表わし、R、R'は各々独立にアルキル基、アリール基を表わし、P、Q、R、Sは各々独立に0、1、2、3、4、5、6の整数を表わし、n、mは各々独立に1~30の整数を表わす。〕

で示されるナフトロシアニンポリマー。

2. 請求項1記載の式(1)で示されるナフトロシアニンポリマーを記録層に含有してなる光記録媒体。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、オプトエレクトロニクス材料として有用なナフトロシアニンポリマー及びそれを記録層に含む光記録媒体に関する。

〔従来の技術〕

近年、ナフトロシアニン系化合物はオプトエ

クトロニクス材料として光ディスク、光カード、レーザープリンター、フィルター、保護眼鏡、液晶表示材料などに用いられると共に熱線調整材料として農業フィルムにも用いられている。

しかしナフトロシアニン系化合物は、溶剤溶解性、樹脂との相溶性が不十分なため、利用範囲が限られていた。そこでナフトレン環にアルキル基を導入することにより（特開昭60-23451）、又中心金属のアキシャル位に置換基を導入することにより（Journal of American Chemical Society, 106 巻、7404~7410頁 1984年刊）、溶剤あるいは樹脂溶解性の改良がはかられたが、改良は充分とはなっていなかった。

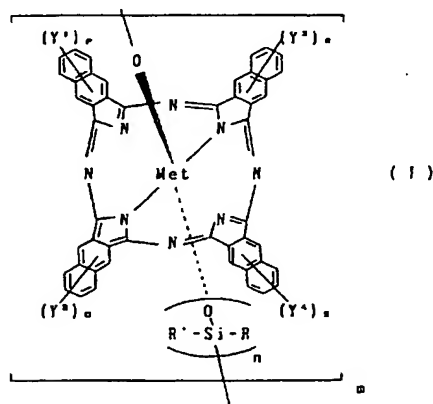
又前述の化合物を光記録媒体に応用した例としては、アルキルナフトロシアニン（特開昭61-25886）、シリコンナフトロシアニン（特開昭61-177287、-177288、-232448、-235188）が知られている。

しかし前者は、反射率が低いという欠点を有しており、後者に利用されている化合物は、単独で

3

#### 〔課題を解決する手段〕

即ち本発明の一つは、式（1）



〔式（1）中、Met.は、Si(IV)、Sn(IV)、Ge(IV)、Ti(IV)を表わし、Y¹、Y²、Y³、Y⁴は各々独立にアルキル基、アリール基、アラルキル基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヒドロキシ基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基または置換基（各基は置換基を有していてもよい）を

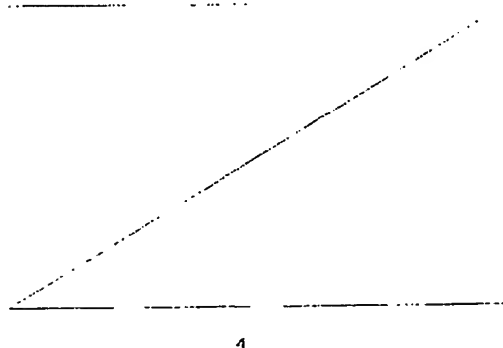
5

#### 特開平 2-73871(2)

用いると反射率の波長依存性が大きくてレーザーの変動により読み出しが出来なくなるため、それを改良して波長依存性を小さくするようにポリマーとの混合使用が試みられていた。

#### 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は前記の問題点を解決すべくなされたもので、樹脂あるいは溶剤に対する相溶性が良好で、かつ、薄膜化した時に反射率の波長依存性の小さな化合物を得ること、さらにこの化合物を用いて良好な光記録媒体を製造することを目的とする。



表わし、R、R'は各々独立にアルキル基、アリール基を表わし、P、Q、R、Sは各々独立に0、1、2、3、4、5、6の整数を表わし、n、mは各々独立に1~30の整数を表わす。）

で示されるナフトロシアニンとシリコンの共重合ポリマーであり、他の発明はこれを用いた光記録媒体である。本発明の上記ナフトロシアニンポリマーは、溶剤及び樹脂溶解性が大きく、光記録媒体とした時の反射率の波長依存性が小さいため、良好な光記録媒体を得ることができる。

式(1)中のY¹、Y²、Y³及びY⁴で表わされる置換又は無置換のアルキル基の例としては、炭素数1~20の直鎖環状又は分岐の炭化水素基；メトキシメチル基、エトキシメチル基、メトキシエチル基、エトキシエチル基、プロポキシエチル基、メトキシブチル基、フェノキシエチル基などの直鎖又は分岐の総炭素数1~30のアルコキシアルキル基；メチルチオメチル基、フェニルチオメチル基、エチルチオエチル基、メチルチオブチル基などの直鎖又は分岐の総炭素数1~30のアルキルチ

6

オアルキル基：N-メチルアミノメチル基、N、N-ジメチルアミノメチル基、N、N-ジエチルアミノメチル基、N-ブチルアミノメチル基、N、N-ジブチルアミノメチル基、N、N-ジメチルアミノエチル基などの直鎖又は分岐の総炭素数1~30のアルキルアミノアルキル基：クロルメチル基、クロルエチル基、クロルブチル基、フロロメチル基、フロロエチル基、フロムメチル基、フロムエチル基、フロムブチル基、ヨウ化メチル基、ヨウ化エチル基、ヨウ化ブチル基などの炭素数1~20のハロゲンアルキル基：トリフロロメチル基、トリクロロメチル基、ジフロロメチル基、ペンタフロロエチル基、ヘプタフロロプロピル基などのパーハロゲンアルキル基などが挙げられる。

置換又は無置換のアリール基の例としては、フェニル基、ナフチル基、トリル基などのフェニル誘導体、ナフチル誘導体が挙げられ、置換又は無置換のアラルキル基の例としては、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。

7

ルオキシ基、オクチルオキシ基のような炭素数1~20の分岐又は直鎖の炭化水素オキシ基：メトキシエトキシ基、エトキシエトキシ基、プロポキシエトキシ基、ブトキシエトキシ基、フェノキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシ基、エトキシエトキシエトキシ基、メトキシエトキシエトキシエトキシ基、ヒドロキシエチルオキシ基、ヒドロキシエトキシエトキシ基など一般式  $R-(OCH_2K'CH_2K'')_n-O-$  [式中、Rは水素原子、炭素数1~6のアルキル基、K'及びK''は各々独立に水素原子、メチル基、クロルメチル基、アルコキシメチル基、uは1~5の整数を表わす]で示されるオリゴエチルオキシ誘導体：N、N-ジメチルアミノエトキシ基、N、N-ジエチルアミノエトキシ基、N、N-ジメチルアミノプロポキシ基などのアルキルアミノアルコキシ基；エチルチオエトキシ基、メチルチオエトキシ基、フェニルチオエトキシ基、メチルチオプロポキシ基、エチルチオプロポキシ基などのアルキルチオアルコキシ基などが挙げられる。

9

置換又は無置換のアルキルアミノ基又はジアルキルアミノ基の例としては、メチルアミノ基、エチルアミノ基、N、N-ジメチルアミノ基、N、N-ジエチルアミノ基などの総炭素数1~30の直鎖又は分岐のアルキル基置換アミノ基：N-(ヒドロキシエチル)アミノ基、N、N-ジ(ヒドロキシエチル)アミノ基、N、N-ジ(メトキシエチル)アミノ基、N、N-ジ(エトキシエチル)アミノ基、N、N-ジ(メトキシエトキシエチル)アミノ基、N、N-ジ(アセトキシエチル)アミノ基などのヒドロキシルアルキルアミノ基；アルコキシアルキルアミノ基；アシルオキシアルキルアミノ基が挙げられ、置換又は無置換のアリールアミノ基の例としては、アニリノ基、N-アルキルアニリノ基、アルキルフェニルアミノ基、アルコキシフェニルアミノ基、アルキルアミノフェニルアミノ基などが挙げられる。

置換又は無置換のアルコキシ基の例としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペントキシ基、ヘキシルオキシ基、ヘプチ

8

置換又は無置換のアリールオキシ基の例としては、フェニルオキシ基、ナフチルオキシ基、アルキルフェニルオキシ基、アルキルアミノフェニルオキシ基、ハロゲン置換フェニルオキシ基、ニトロフェニルオキシ基、アルコキシフェニルオキシ基、アルキルチオフェニルオキシ基などが挙げられる。

置換又は無置換のアルキルチオ基の例としては、メチルチオ基、エチルチオ基などの炭素数1~30の直鎖又は分岐の炭化水素チオ基：メトキシメチルチオ基、メトキシエチルチオ基、エトキシエチルチオ基、ブトキシエチルチオ基、メトキシエトキシエチルチオ基などのオリゴアルコキシアルキルチオ基；メチルチオメチルチオ基、エチルチオエチルチオ基などのオリゴアルキルチオアルキルチオ基；N、N-ジメチルアミノエチルチオ基、N、N-ジエチルアミノエチルチオ基、N-メチルアミノプロピルチオ基などのアルキルアミノアルキルチオ基；クロルエチルチオ基、フロムエチルチオ基、ヨウ化エチルチオ基、フッ化エチ

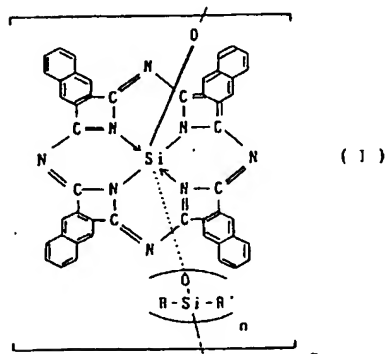
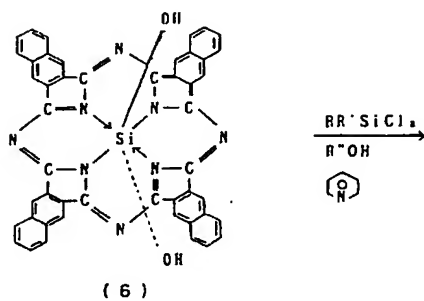
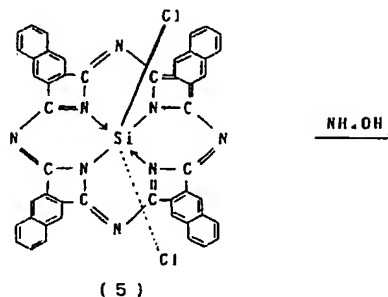
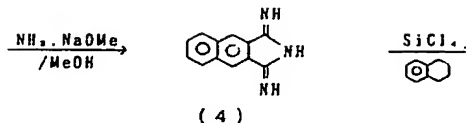
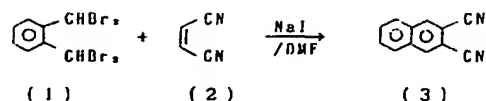
10

ルチオ基、ジクロロエチルチオ基などのハロゲン化アルキルチオ基などが挙げられ、置換又は無置換のアリールチオ基の例としては、フェニルチオ基、ナフチルチオ基、アルキルフェニルチオ基、アミノフェニルチオ基、アルキルアミノフェニルチオ基、アルコキシフェニルチオ基などが挙げられる。

置換又は無置換の複素環基の例としては、チオフェン、オキサゾール、チアゾール、チアジアゾール、フラン、ピロール、キノリン、ピリジンなどのヘテロ環が挙げられる。

本発明の前記式(1)で表わされるナフクロシアニンシリコン共重合ポリマーは、スキーム1に示すように既知の方法を利用して合成できる【①J. Am. Chem. Soc., 106, 740 (1984); ②J. Org. Chem., 28, 3379 (1963)]。

<スキーム1>



即ち、スキーム1に示すように化合物(1)を得るために、ジオール体(6)に $\text{RR'SiCl}_2$ を作用させているが、他の方法としては、 $\left(\text{Si}-\text{O}\right)_n$ で示されるポリー又はオリゴシリコンをジオール体(6)に作用させるか又は、ジクロール体(5)にポリー又はオリゴシリコンを作用させることにより、(1)を得ることも可能である。

本発明のナフトロシアニンポリマー色素を用いて光記録媒体を製造する方法には、透明基板上に色素を塗布或いは蒸着する方法があり、塗布法としては、バインダー樹脂20重量%以下、好ましくは0%と、色素0.05重量%~20重量%、好ましくは0.5重量%~20重量%となるように溶媒に溶解し、スピンコーターで塗布する方法などがある。又蒸着方法としては、 $10^{-6}$ ~ $10^{-7}$  Torr、100~300℃にて基板上に色素をのせる方法などがある。

基板としては、光学的に透明な樹脂であればよい。例えばアクリル樹脂、ポリエチレン樹脂、塩

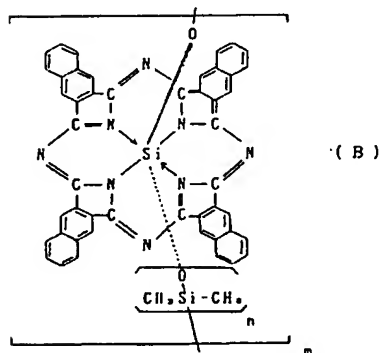
化ビニール樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリカーボネイト樹脂、エチレン樹脂、ポリオレフィン共重合樹脂、塩化ビニール共重合樹脂、塩化ビニリデン共重合樹脂、スチレン共重合樹脂などが挙げられる。

又基板は熱硬化性樹脂又は紫外線硬化性樹脂により表面処理がなされていてもよい。

塗布溶媒としては、ハロゲン化炭化水素（例えば、ジクロロメタン、クロロホルム、四塩化炭素、テトラクロロエチレン、ジクロロジフロロエタンなど）、エーテル類（例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテルなど）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトンなど）、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなど）、セロソルブ類（メチルセロソルブ、エチルセロソルブなど）、炭化水素類（ヘキサン、シクロヘキサン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレンなど）が好適に用いられる。

#### 〔実施例〕

1 5



化合物 ( B ) 1 重量部をクロロホルム 100 重量部に溶解し、光ディスク基板に塗布した。此の光記録媒体の反射率は、830nm で 35%、感度は 8 mW、830nm のレーザーで 50dB、耐久性は再生光 0.5mW で 100 万回読み出しても変化がなかった。又、耐熱性は温度 60℃、湿度 80% の条件で 100 時間変化がなかった。

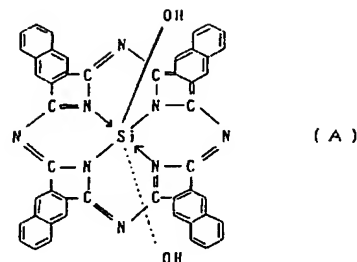
#### 実施例 - 2

前記式 ( A ) のシラノール体 1 g、ポリジメチルシロキサン〔下式 ( C ) (式中 n は平均 4)〕

1 7

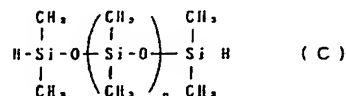
#### 実施例 - 1

##### 式 ( A )



で示されるシラノール体 1 g、ジメチルジクロロシラン 5 g、ブタノール 500mg とピリジン 20g を混合し、加熱還流した。室温に冷却後塩酸水 200ml に排出し、ベンゼンにて抽出した。ベンゼン層からシリカゲルベンゼンによるクロマトグラフィにより下式の化合物 ( B ) ( n は平均 4、m は平均 5 である) を 500mg 得た。CHCl<sub>3</sub> 中での λ<sub>max</sub> は 775nm であった。

1 6

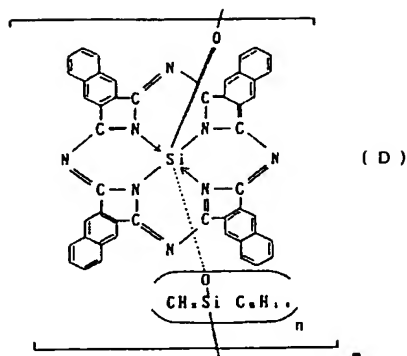


1 g と塩化鉄 100mg をジオキサン 100g 中で加熱反応し、前記式 ( B ) と同一の化合物を得た。

#### 実施例 - 3

前記式 ( A ) のシラノール体 1 g、メチル・ベンチルジクロロシラン 5 g、エタノール 200mg、ピコリン 50g を混合し、加熱反応した。生成物を塩酸水 300ml に排出し、ベンゼンで抽出した。ベンゼン層からシリカゲルクロマトグラフィにより分離し、下式化合物 ( D ) を 600mg 得た。n は平均 6、m は平均 7 であった。

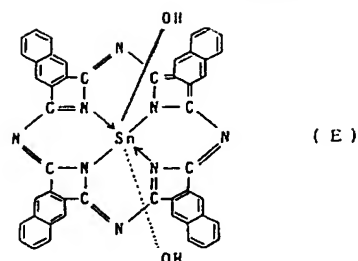
1 8



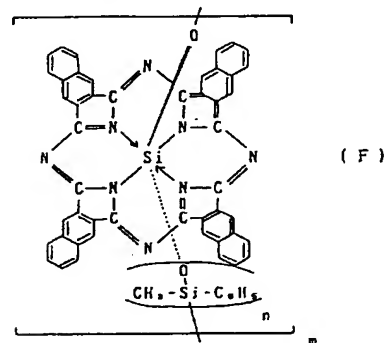
化合物 (D) 1 重量部を四塩化炭素 200 重量部に溶解し、光ディスク基板に塗布した。此の光記録媒体の反射率は 830nm で 33%、感度は 8 mW、830nm のレーザーで 55dB であり、耐再生光安定性は 0.5mW で 100 万回以上、耐湿熱安定性は温度 60℃、湿度 80% で 100 時間以上であった。

#### 実施例 - 4

下記式 (E) のスズナフタロシアニン 1 g、メチルフェニルジクロロシラン 5 g、オクタノール



100mg とピコリン 50g を加熱反応後、実施例 - 1 と同様に処理して下式 (F) の化合物を得た。n は平均 4、m は平均 6 であった。

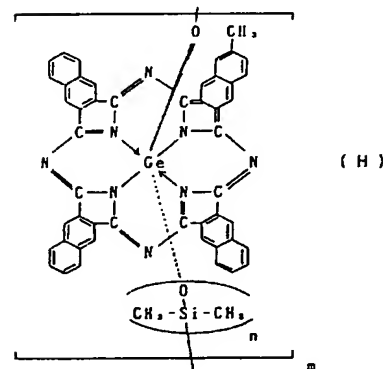
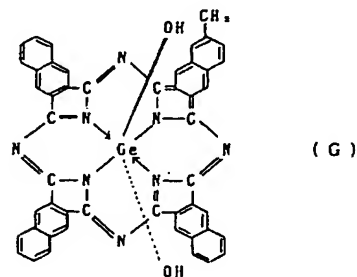


1 9

2 0

#### 実施例 - 5

実施例 - 1 の化合物 (A) の代りに下式 (G) のゲルマニウムナフタロシアニンを用いて同様に処理したところ、300mg の化合物 (H) を得た。n は平均 6、m は平均 3 であった。化合物 (H) 2mg を 1 ml のクロロホルムに溶解し吸光度を測定したところ、λmax 773nm において 0.8 であった。



実施例 1、3、4、5 で得られた化合物の特性とこれらを薄膜化した時の特性を第 1 表に示す。表から明らかなように、本発明化合物をガラス基板にスピンコートした薄膜の諸特性は、比較化合物のそれらにくらべていずれも良好であった。

2 1

2 2

特開平 2-73871(7)

第1表

	(注-1) $\lambda_{max}$ (CHCl <sub>3</sub> 中の)	(注-4) abs ( $\lambda_{max}$ での)	(注-5) 反射率 (%)	(注-5) 吸収率 (%)	(注-6) 耐熱性 耐樹脂相溶性 P S P M M A	(注-7)
本発明化合物						
実施例-1	775	1.0	35	40	○	良好
実施例-3	780	1.0	33	38	○	良好
実施例-4	770	1.1	36	37	○	良好
実施例-5	773	0.8	33	35	○	良好
比較化合物						
A (注-1)	808	0.4	15	60	○	不良
B (注-2)	775	0.5	20	40	×	不良
C (注-3)	755	0.3	20	35	×	不良

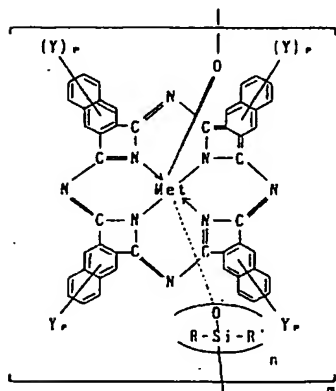
2 3

- (注-1) 特開昭61-25886 実施例-1の化合物  
 (注-2) 特開昭61-177287 実施例-4の化合物  
 (注-3) 特開昭61-232448 実施例-1の化合物  
 (注-4) クロロホルム溶媒 2mg/l にて測定した最大吸収波長 ( $\lambda_{max}$ , nm) とその波長での吸光度 (abs) を表示した。  
 (注-5) クロロホルム溶媒にて 2g/l の濃度でガラス基板へスピンコートされた膜の基板面側よりの 830nm における反射率及び吸収率を示す。  
 (注-6) (注-5) で作成した膜を 60℃、90% の湿熱試験を 100 時間した後の反射率変化が 20% 以内を (○)、20~50% を (△)、50% 以上を (×) とした。  
 (注-7) 耐熱性及び耐樹脂相溶性はポリスチレン (P S) またはポリメチルメタクリレート (P M M A) の樹脂を加熱溶解して成型した時、色素が分解したか、あるいは溶解したかを目視して判定した。

2 4

実施例 6 ~ 22

下記一般式で示される化合物を第2表に示したように合成し、光記録媒体として評価したところ、いずれも反射率、耐湿熱性、耐熱性、耐樹脂相溶性などに良好な結果を得た。



2 5

第2表

実施例	MnL	Y	P	R	R'	n	m
6	Si	n-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>	4	5
7	Si	n-C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	4
8	Si	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	2	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	7	8
9	Si	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	5	20
10	Si	OC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	10	5
11	Sn	mix C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4	5
12	Sn	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	1	C <sub>10</sub> H <sub>17</sub>	CH <sub>3</sub>	5	6
13	Sn	CH <sub>3</sub>	2	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	3	4
14	Sn	SC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5	5
15	Sn	{OC <sub>6</sub> H <sub>11</sub> } <sub>2</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1	cycl-C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	3	4
16	Ge	N(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>3</sub>	1	CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	4	7
17	Ge	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	2		CH <sub>3</sub>	5	6
18	Ge	CH <sub>3</sub>	6	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	8	7
19	Ge	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2		CH <sub>3</sub>	5	4
20	Ge	OCH <sub>3</sub>	3	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	CH <sub>3</sub>	4	4
21	Ti	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	7	6
22	Ti	OCH <sub>3</sub>	1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	5	6

2 6



(発明の効果)

本発明によりナフタロシアニンとシリコンを共重合させることによって得られるナフタロシアニンポリマーは、樹脂あるいは溶剤に対する相溶性が良好で、かつ、薄膜化した時に反射率の波長依存性が小さいので、これを用いて反射率、耐湿熱性、耐熱・耐樹脂相溶性などにすぐれた特性を有する光記録媒体を提供することが可能となった。

特許出願人 三井東圧化学株式会社  
山本化成株式会社  
代理人 若 林 忠